

УДК 539.534.9. 539.538

СТРУКТУРА И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ СТАЛИ 38ХНЗМФА, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПУЧКАМИ ИОНОВ (Cr+V)⁺

А.Р. Сунгатулин, В.П. Сергеев*, М.В. Федорищева, О.В. Сергеев, Н.А. Попова**

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

*Томский политехнический университет

**Томский государственный архитектурно-строительный университет

E-mail: techimpl@mail.tomsknet.ru

Исследовано изменение структурно-фазового состояния и распределения элементов в поверхностном слое стали 38ХНЗМФА при имплантации пучками ионов (Cr+V), а также изменение износостойкости и твердости при работе в паре трения «сталь 38ХНЗМФА – полиамид ПА-66». Обнаружено улучшение трибомеханических свойств стали при модификации поверхностного слоя композиционным ионным пучком, которое связывается с изменением структурно-фазового состояния этого слоя.

Ключевые слова:

Ионная имплантация, пара трения, износостойкость, нанотвердость, структурно-фазовое состояние.

Key words:

Ionic implantation, pair friction, wear resistance, nanohardness, phase composition.

Введение

Повышение износостойкости является актуальной задачей для ряда принципиально важных схем контактного взаимодействия металлополимерных пар трения, в частности, для широко применяемых в химической и газовой промышленности механических уплотнений, регулирующих значительные перепады давлений водородосодержащих газов [1]. Исследования поведения поверхностных слоев материалов при нагружении, выполненные в последние годы, показывают, что получение неравновесных состояний тонких поверхностных слоев позволяет улучшать триботехнические и механические свойства материалов.

Эффективным путем является создание в поверхностном слое наноструктуры, имеющей значительную объемную долю дефектной фазы. В результате создается поверхностный наноструктурированный слой, который способен затруднять генерацию дислокаций и образование микротрещин в поверхностном слое и их проникновение в объем материала, что задерживает деградацию поверхностного слоя и предотвращает преждевременный износ и разрушение материала. Одним из методов создания неравновесных наноструктур в поверхностном слое металлов и сплавов является обработка ионными пучками высокой энергии [1].

В работе [2] отмечается, что ионная имплантация в поверхностный слой мартенситных сталей ШХ-15 и 38ХНЗМФА нескольких элементов одновременно, таких как (Ti+V) и (Al+V), при прочих равных условиях обработки является более эффективной, чем имплантация одного элемента.

Целью настоящей работы является изучение влияния имплантации пучками ионов (Cr+V) на износостойкость стали 38ХНЗМФА при изнашивании в паре трения «сталь – полиамид ПА-66», а также влияния ионной имплантации на структурно-фазовые превращения при поверхностной обработке композиционным пучком ионов (Cr+V).

Методика эксперимента

Облучение композиционными пучками (Cr+V) ионов проводилась с помощью вакуумно-дугового импульсного ионного источника «ДИАНА-2» при ускоряющем напряжении 80 кВ, амплитуде тока ионного пучка – 580 мА, частоте импульсов – 50 Гц, длительности импульса 250 мкс. Остаточное давление в вакуумной камере было $3 \cdot 10^{-3}$ Па. Двухкомпонентные пучки ионов (Cr+V) получали путем применения композиционных катодов, содержащих по данным рентгенофазового анализа 60 об. % Cr и 40 об. % V, изготовленных методом порошковой металлургии. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что материал катода представляет собой двухфазную смесь CrV с орторомбической кристаллической решеткой (пространственная группа $Cmcm$) и Cr_3V_2 с тетрагональной кристаллической решеткой $I4/mcm$. Температура нагрева образцов в процессе имплантации не превышала 150 °С.

Методы приготовления образцов и материалы, методики исследования их поверхностного слоя, определения микротвердости и применяемая для этого аппаратура описаны нами ранее в [3]. В отличие от [3] изнашивание образцов проводили в водной среде по схеме «вал-колодка». В качестве детали типа «вал» использовался диск, изготовленный из полиамида ПА-66. Время изнашивания каждого образца составляло 8 ч. Образцы взвешивались до и после изнашивания. Износостойкость определялась как отношение времени изнашивания Δt к разности массы Δm до и после износа образца.

Концентрационные профили элементов в покрытии-методом исследовали методом масс-спектро스코пии вторичных ионов (МСВИ) с помощью прибора MS-7201M (SEIMI). Для исследования твердости и модуля упругости покрытий использовали наноиндентор Nanotest 600.

Рентгеноструктурные исследования образцов до и после имплантации выполняли с помощью

дифрактометра ДРОН-7 в интервале углов $19...150^\circ$ в фильтрованном $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении. Использование основных дифракционных максимумов позволило провести качественный фазовый анализ и рассчитать параметры кристаллических решеток основной фазы. Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе ЭМ-125 с использованием режима микродифракции и методики темнопольного изображения. По данным электронной микроскопии проводили идентификацию фаз, измеряли размер зерна композитного покрытия.

Результаты эксперимента и обсуждение

На основании полученных кривых наноиндентирования $h(P)$ были определены значения микротвердости H и модуля упругости E поверхностного слоя образцов. Изучение их кинетики изнашивания позволило установить величину износостойкости. Видно (табл. 1), что облучение пучками ионов ($\text{Cr}+\text{B}$) образцов, изготовленных из стали 38ХНЗМФА, не приводит в пределах погрешности измерений к изменению микротвердости и модуля упругости, но почти в 2 раза увеличивает износостойкость поверхностного слоя стали 38ХНЗМФА. Для того чтобы выяснить причину наблюдаемого изменения трибомеханических свойств были выполнены послойный анализ элементного состава поверхностного слоя, обработанного пучком ионов, и исследование его структуры и фазового состава.

Таблица 1. Средние значения твердости H , модуля упругости E и износостойкости $\Delta t/\Delta m$ исходных и имплантированных образцов стали 38ХНЗМФА в паре трения с полимером «Полиамид – ПА-66» при изнашивании в дистиллированной воде

| Образцы | H , ГПа | E , ГПа | $\Delta t/\Delta m$, 10^6 с/г |
|--|-----------------|--------------|----------------------------------|
| Исходные | $7,63 \pm 0,65$ | 220 ± 20 | $1,0 \pm 0,1$ |
| Обработанные пучком ионов ($\text{Cr}+\text{B}$) | $8,48 \pm 0,5$ | 200 ± 20 | $1,9 \pm 0,2$ |

На рис. 1 приведены кривые изменения атомной концентрации $C(h)$ ионов хрома и бора с ростом глубины h ионно-имплантированного поверхностного слоя образцов стали, полученные с помощью метода масс-спектрометрии вторичных ионов. Видно, что с ростом глубины концентрация имплантированных ионов повышается от некоторой начальной величины C_0 до максимального значения C_{\max} , а затем плавно понижается до нуля.

Сравнение полученных кривых $C(h)$ показывает, что в пределах экспериментальной погрешности среднее значение глубины внедрения ионов бора, так же как и ионов хрома, равно $\langle h_B \rangle = \langle h_{Cr} \rangle = 40 \pm 4$ нм. Определенное на основе полученных концентрационных профилей среднее значение глубины внедрения ионов бора значительно ниже расчетной величины проективной длины их пробега $R_p = 93$ нм в железе [4] при уско-

ряющем напряжении 80 кВ и величине зарядности этих ионов, равной $+1e$. Отклонение экспериментальных значений от расчетных может быть связано с отсутствием в пучке отдельных положительно заряженных ионов бора в связи с недостаточно высокой энергией дуги, испаряющей и ионизирующей материал катода в ионном источнике. По-видимому, в данном случае ионный пучок состоит из ионов металла и однозарядных положительно заряженных комплексов CrB^+ , которые, будучи ускоренными электрическим полем до энергии 80 кэВ, распадаются при соударении с поверхностью образца на ионы Cr^+ и B^+ , обладающие меньшими энергиями. В этом случае средняя энергия ионов бора должна быть меньше 80 кэВ и, следовательно, средняя длина их пробега менее 93 нм [4], что и зафиксировано в эксперименте. Среднее значение глубины внедрения ионов хрома больше расчетной величины их среднего проективного пробега – 24 нм [4], что может быть обусловлено повышением их зарядности выше $+1e$ [5].

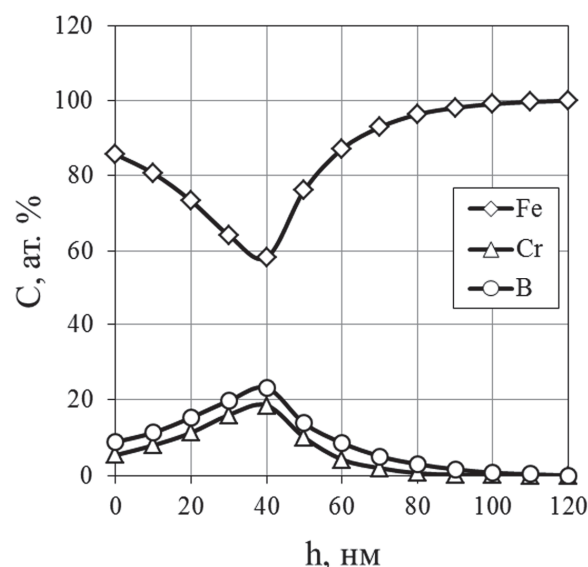


Рис. 1. Кривые изменения атомной концентрации $C(h)$ ионов хрома и бора с ростом глубины h имплантированного поверхностного слоя образцов стали 38ХНЗМФА, полученные с помощью метода масс-спектрометрии вторичных ионов

Методом рентгеноструктурного анализа исследована сталь 38ХНЗМФА в исходном состоянии и после имплантации в нее ионов Cr и B. Установлено, что в исходном состоянии сталь имеет параметр решетки, характерный для сталей этого класса, $a = 2,8666$ Å. Имплантация упомянутых выше ионов приводит к изменению параметра решетки основной фазы. Различие в параметре решетки исходной стали и имплантированной ионами Cr и B незначительно: 2,8666 и 2,8683 Å соответственно. Это связано с тем, что α -Fe с хромом образует непрерывную область твердых растворов. Имея близкие атомные радиусы (1,27 Å у α -железа и 1,25 Å у хрома), хром практически полностью растворяет-

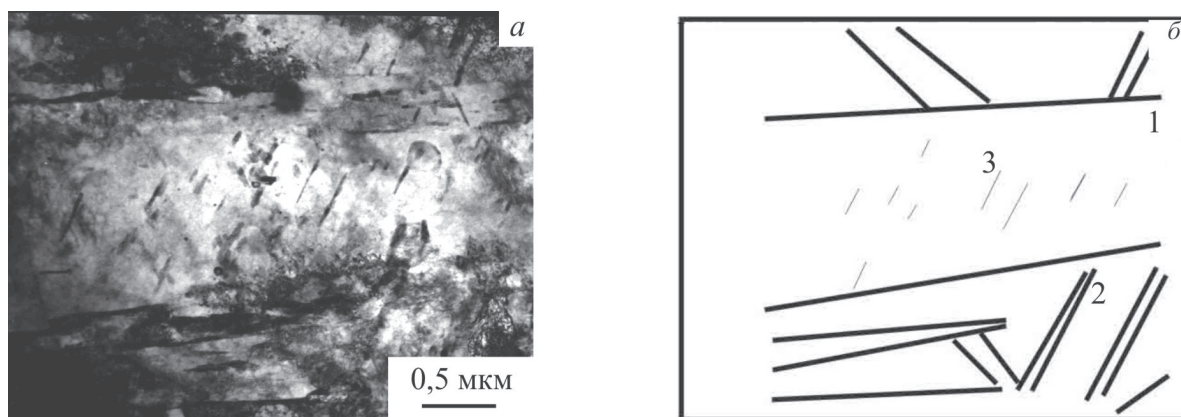


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры стали 38ХНЗМФА: в исходном состоянии (а) и схема расположения пластин (1) и реек (2) в ней (б); (3) – игольчатые выделения цементита в структуре стали

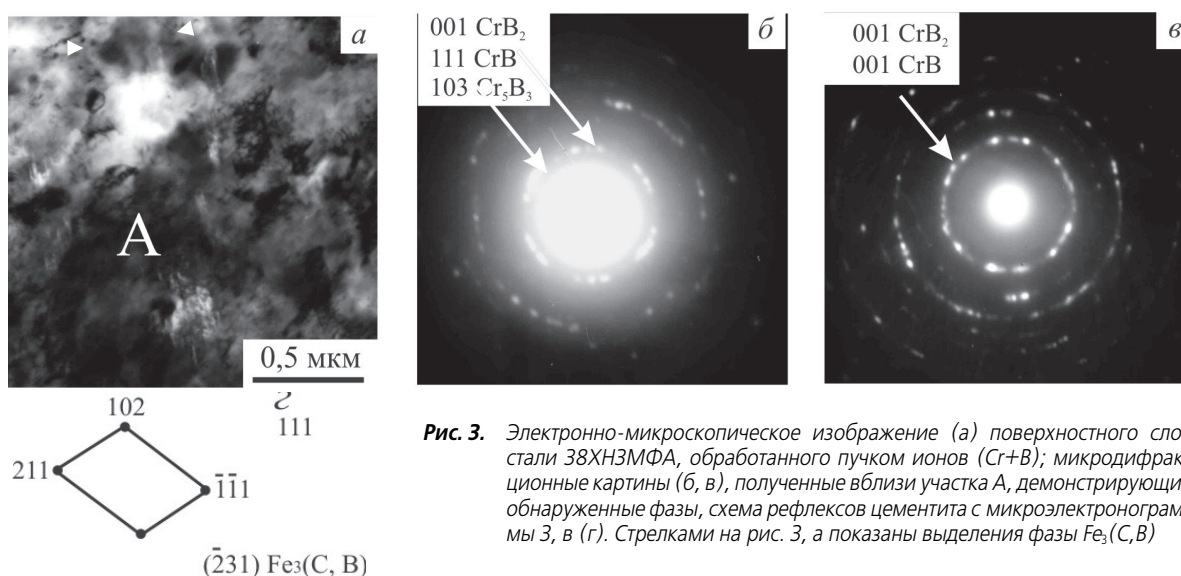


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение (а) поверхностного слоя стали 38ХНЗМФА, обработанного пучком ионов (Cr+B); микродифракционные картины (б, в), полученные вблизи участка А, демонстрирующие обнаруженные фазы, схема рефлексов цементита с микроэлектронограммы 3, в (г). Стрелками на рис. 3, а показаны выделения фазы $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$

ся в α -Fe. Бор может входить в решетку α -Fe как примесь внедрения в небольшом количестве: не более 0,001 %. В решетке хрома растворяется не более 2 % бора. Из сопоставления равновесных диаграмм состояния Fe-B и Cr-B можно сделать заключение, что бор в твердый раствор α -FeCr должен входить в большем количестве, чем в α -Fe [6]. Таким образом, наблюдаемое увеличение параметра решетки в облученном поверхностном слое стали 38ХНЗМФА связано, по-видимому, с внедрением ионов бора в кристаллическую решетку.

На рис. 2 приведено электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры стали 38ХНЗМФА в исходном состоянии.

Видно, что сталь представляет собой пакетно-пластинчатый мартенсит с выделениями цементита Fe_3C игольчатой формы внутри мартенситных кристаллов. Карбиды Fe_3C изоморфны боридам Fe_3B [7], т. е. обе фазы обладают орторомбической решеткой, имеют одинаковую симметрию ($Pnma$) и практически одинаковые параметры кристаллической решетки. Поэтому при легировании бором легко образуются тройные фазы соответствующей симметрии, а именно, $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$ [8]. После ионной

имплантации характерные для исходного состояния выделения цементита (рис. 2, б), видоизменяются, а именно происходит утонение, дробление и уменьшение объемной доли цементитных пластин. До ионной обработки размеры цементитных пластин составляли $\delta \times l = 10 \times 150$ нм и имели объемную долю $\delta = 0,9$ %, после обработки $\delta \times l = 5 \times 90$ нм и объемную долю 0,1 %. При этом частицы карбидов обрастают дислокациями, плотность которых резко увеличивается: до имплантации скалярная плотность дислокаций в окрестности частиц составляла $1,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, после имплантации — $7,0 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Кроме того, после имплантации происходит изменение контраста на межфазных границах α -фаза—цементит и уменьшение интенсивности рефлексов цементита на электронограммах (на электронограммах, полученных от таких участков, рефлексов карбидных фаз практически не обнаруживается) (рис. 3, з). Распад некоторой части кристаллов цементита приводит к тому, что образуются: а) сегрегации атомов углерода на субграницах и в ядрах дислокаций; б) атмосферы вокруг дислокаций [9].

Электронно-микроскопические исследования также показали, что на поверхности стали

38ХНЗМФА после ионной имплантации образует сложную фрагментированную структуру, включающую участки, состоящие из двух-, трех- и четырехфазных смесей. Встречаются они примерно в равных объемных долях. Наиболее простая смесь двухфазная: α -Fe+CrB (табл. 2). Как правило, CrB — мелкие частицы размером меньше 10 нм (в небольшом количестве), которые располагаются на дислокациях внутри фрагментов α -фазы. Следующая смесь, трехфазная, наряду с α -фазой содержит крупные выделения CrB₂ и близкие к аморфным выделения Cr₃B₃ (табл. 2).

Таблица 2. Фазовый состав поверхностного слоя стали 38ХНЗМФА, обработанного пучком ионов (Cr+V), и характеристики входящих фаз

| Фазовый состав | Фаза | Тип структуры | Размер фаз, нм |
|--|--------------------------------|---------------|-------------------|
| α -Fe | α -Fe | <i>Im3m</i> | 100 (фрагменты) |
| α -Fe+Cr ₃ B ₃ +CrB ₂ | Cr ₃ B ₃ | <i>I4/mcm</i> | Близко к аморфной |
| α -Fe+Cr ₃ B ₃ +CrB ₂ +CrB | CrB | <i>Cmcm</i> | 10 |
| α -Fe+CrB ₂ +CrB | CrB ₂ | <i>P6/mmm</i> | 30×100 |
| Fe ₃ (B,C) | Fe ₃ (B,C) | <i>Pnma</i> | 5×90 |

Эта последняя фаза рассеяна в ряде крупных и мелких образований. Четырехфазные образования содержат все перечисленные ранее фазы (табл. 2). В связи с этим контраст на электронограммах достаточно сложный. Микродифракционная картина, полученная с таких участков структуры, представляет собой, как правило, кольцевые рефлексы (рис. 3, б, в). Внутри первого кольца видны затемненные кольца, так называемое гало, имеющие радиусы, соответствующие фазе Cr₃B₃ с тетрагональной кристаллической решеткой (*I4/mcm*) с параметрами: $a=0,537$ нм; $c=1,0184$ нм.

На изображениях поверхности, полученных методом электронной микроскопии, видны мелкие частицы округлой формы размером около 10 нм, которые представляют собой фазу CrB с тетрагональной кристаллической решеткой *Cmcm* с параметрами кристаллической решетки $a=0,2946$ нм, $c=1,568$ нм. Частицы фазы CrB₂, обладающей гек-

сагональной плотноупакованной кристаллической решеткой, имеют более крупный размер. Зерна этой фазы имеют вытянутую форму с размерами 30×100 нм и представлены точечными рефлексами на микродифракционной картине.

Средняя скалярная плотность дислокаций в стали в исходном состоянии составляет $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Дислокации распределены равномерно по всему материалу. В имплантированной стали дислокации распределены неравномерно: встречаются места с большой скалярной плотностью дислокаций и места, совершенно свободные от дислокаций, средняя скалярная плотность дислокаций в материале составляет $1,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Вероятно, что в ходе ионной имплантации происходит дислокационный возврат.

Выводы

Установлено, что при обработке стали 38ХНЗМФА пучком ионов (Cr+V) происходит:

- 1) повышение износостойкости поверхностного слоя имплантированных образцов стали 38ХНЗМФА, в то время как микротвердость и модуль упругости в пределах экспериментальной погрешности остаются неизменными;
- 2) фрагментация поверхностного слоя стали;
- 3) поверхностный слой стали 38ХНЗМФА обогащается атомами внедренных элементов до разной степени и на различную глубину, что определяет не только градиент химического состава, но и изменение структурно-фазового состояния по глубине слоя. Увеличивается параметр кристаллической решетки имплантированной стали;
- 4) легирование цементита бором и Fe₃C превращается Fe₃(C,B), одновременно имеет место утонение, дробление и уменьшение объемной доли пластин борированного цементита;
- 5) интенсивное выделение новых мелкодисперсных упрочняющих фаз и растворение исходных. В поверхностном слое стали 38ХНЗМФА формируются участки, содержащие разное соотношение фаз: α -Fe, Cr₃B₃, CrB₂, CrB.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байбарацкая М.Ю., Блесман А.И., Калистратова Н.П., Овчар З.Н. Исследование модифицированных структур стальных деталей металлополимерных трибосистем // Трение и износ. — 1998. — Т. 19. — № 4. — С. 510–516.
2. Сергеев В.П., Сунгатулин А.Р., Сергеев О.В., Пушкарева Г.В. Нанотвердость и износостойкость высокопрочных сталей 38ХНЗМФА и ШХ15, имплантированных ионами (Al+V), (Ti+V), Ti // Известия Томского политехнического университета. — 2006. — Т. 309. — № 1. — С. 120–125.
3. Сергеев В.П., Федорищева М.В., Сунгатулин А.Р., Козлов Э.В., Коротаев А.Д. Изменение износостойкости стали 38ХНЗМФА при магнетронном напылении нанокompозитных покрытий на основе Fe-Cr-Ni-N // Физическая мезомеханика. — 2005. — Т. 8. — Спец. выпуск. — С. 117–120.
4. Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей / под ред. А.Ф. Буренкова, Ф.Ф. Комарова, М.А. Кумахова, М.М. Темкина. — Минск: Изд-во БГУ, 1980. — 352 с.
5. Brown. I.G., Feinberg B., Galvin J.E. Multiply stripped ion generation in the metal vapor vacuum arc. // J. Appl. Phys. — 1988. — V. 63. — № 10. — P. 4889–4898.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т.: Т. 1 / под ред. Н.П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996. — 996 с.
7. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения (справочник). — М.: Металлургия, 1976. — 500 с.
8. Гурьев А.М., Лыгденов Б.В., Попова Н.А., Козлов Э.В. Физические основы химико-термоциклической обработки сталей. — Барнаул: Изд-во Алт. ГТУ, 2008. — 250 с.
9. Демиденко В.С., Наумов И.И., Козлов Э.В. и др. Структурная неустойчивость в металлах и сплавах // Известия вузов. Сер. Физика. — 1998. — Т. 41. — № 8. — С. 16–25.